

Е. И. Липина, М. С. Хачанесян, Е. Г. Золотарева

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

zolot-eg@mail.ru

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОКСА ИЗ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

В работе рассмотрено влияние различных факторов на формирование сорбционных свойств углеродных адсорбентов, описан способ получения, при котором продукт характеризуется повышенными адсорбционными показателями. Представлены основные границы технологических параметров для получения активированного кокса с высокими адсорбционными характеристиками и соответствующие математические модели описания процесса.

Ключевые слова: адсорбция, активированный кокс, математическая модель, тяжёлые нефтяные остатки.

E. I. Lipina, M. S. Hachanesyan, E. G. Zolotareva

Ural Federal University, Yekaterinburg

METHOD TO PRODUCE THE ACTIVATED COKE FROM HEAVY OIL RESIDUES

In the article the influence of various factors on the formation of sorption properties of carbon adsorbents is considered, a method of obtaining in which the product has increased adsorption characteristics is described. The main boundaries of technological parameters to produce activated coke with high adsorption characteristics and the corresponding mathematical models of the process description are presented.

Keywords: adsorption, activated coke, mathematical model, heavy oil residues.

Российский рынок в настоящее время испытывает дефицит в высокоэффективных углеродных сорбентах для различных областей.

Известно, что химическая активация углеродсодержащих материалов соединениями щелочных и щелочноземельных металлов при температурах более 550 °С приводит к образованию высокоразвитой сорбционной поверхности углеродсодержащих сорбентов. Процесс получения углеродных адсорбентов щелочной активацией включает четыре основных стадии: первая – обработка углеродсодержащего сырья щелочным материалом; вторая – нагревание углещелочной смеси до заданной температуры (более 550 °С); третья – изотермическая выдержка; четвертая – охлаждение и обработка кислотой с целью удаления неорганических солей и нейтрализации, отмывка водой и сушка [1]. Запатентован способ получения высокоэффективного углеродного сорбента из нефтяного полукокса методом щелочной активации углеродсодержащих материалов [2]. Были проведены эксперименты по получению образцов активированного кокса по подобной методике [3] из продукта переработки тяжелых нефтяных остатков – «добавки коксующей» [4] – для выявления основных тенденций влияния различных факторов на адсорбционные характеристики продуктов и получения образцов с высокими значениями данных параметров по сорбции метиленового синего и йода. В качестве исходного углеродного материала была выбрана «добавка коксующая» с большим выходом летучих, в сравнении с нефтяным коксом, являющаяся продуктом замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков. Прямое смешение углеродсодержащего сырья с твердым гидроксидом щелочного металла, используемое в данной методике, позволяет получать продукты с более развитой поверхностью, чем пропитка его раствором щелочи, которая является более длительным и многостадийным способом [1]. Характеристики углеродных сорбентов сильно зависят от соотношения гидроксид/углеродный материал (УМ) и от природы гидроксида, влияющих на протекание термоллиза сырья [5]. Выяснено, что на развитие микропористости влияет время изотермической выдержки и температура карбонизации, что было исследовано, а среди щелочных реагентов гидроксид калия наиболее эффективен. Данные результатов анализа адсорбционных

характеристик по йоду и метиленовому синему полученных образцов и анализ литературных источников позволили детализировать выбор факторов для математического планирования эксперимента процесса получения продукта с высокими сорбционными характеристиками и получения его математической модели. Входными постоянными параметрами были избраны: вид исходного сырья – добавка коксующая ДК Уфанефтехим; вид активирующего агента – гидроксид калия гранулированный; температура карбонизации – 900 °С; скорость нагрева до 500 °С – 3 град/мин, до конечной температуры карбонизации – 10 град/мин. В качестве переменных факторов, влияющих на процесс, были выбраны: x_1 – соотношение КОН : УМ, г КОН / г УМ; x_2 – температура карбонизации, °С; x_3 – время изотермической выдержки, ч.

В качестве параметров отклика были выбраны два параметра: Y – адсорбционная активность по индикатору метиленовому синему, мг/г; Z – сорбционная активность по йоду, мг/г.

Результаты планированного трехфакторного эксперимента показали следующее:

- увеличение содержания щелочи в исходной смеси приводит к росту значения сорбции по метиленовому синему и йоду, что указывает на увеличение сорбционной поверхности;

- среди полученных образцов активированного кокса имеются продукты с наибольшими значениями адсорбционной активности по метиленовому синему (398 мг/г) и по йоду (1969 мг/г), что выше значений этих показателей активных углей (АУ), выпускаемых промышленностью, например, в соответствии с ТУ для дробленых АУ марки КАУСОРБ сорбционная емкость по йоду – не менее 1000 мг/г, по метиленовому синему не менее 200 мг/г;

- выведены две математические модели процесса получения активированного кокса для выбранных условий – формулы (1) и (2).

Уравнение регрессии для отклика сорбция метиленового синего:

$$Y = -4028,65 + 633,34 \cdot x_1 + 5,18 \cdot x_2 + 2211,04 \cdot x_3 - 0,6844 \cdot x_1 x_2 - 36,21 \cdot x_1 x_3 - 2,61 \cdot x_2 x_3 \quad (1)$$

Уравнение регрессии для отклика сорбция йода:

$$Z = -13426,91 + 1924,89 \cdot x_1 + 17,11 \cdot x_2 + 6230,33 \cdot x_3 - 2,16 \cdot x_1 x_2 - 21,07 \cdot x_1 x_3 - 7,92 \cdot x_2 x_3 \quad (2)$$

Уравнения регрессии не имеют квадратных членов, т. е. не имеют максимумов, и для каждого набора параметров будет свое значение отклика.

Развитая мезопористость полученного активированного кокса позволяет эффективно использовать его в процессах очистки и доочистки воды от органических примесей, таких как фенолы, нефтепродукты, пестициды и др. Развитая поверхность полученного продукта, обусловленная наличием микро- и мезопор, предполагает возможность его дальнейшего применения в медицине и фармацевтике, а также в сорбционных процессах.

Представленный способ получения активированного кокса может лечь в основу технологии получения сорбентов, которые будут востребованы в различных отраслях экономики, в том числе использоваться и для экологических целей.

Список использованных источников

1. Кучеренко, В. А. Влияние гидроксида калия на структуру и развитие поверхности бурого угля при щелочной активации / В. А. Кучеренко, Ю. В. Тамаркина, Г. Ф. Раенко // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2017. Т. 8, № 2. С. 133–142.
2. Способ получения углеродного сорбента из углеродсодержащего материала : пат. 2558590 Рос. Федерация : МПК⁷ B01J 20/20, C01B 31/08 / Андрейков Е. И., Красникова О. В., Стуков М. И. [и др.] ; № 2014112446/05 ; заявл. 31.03.2014. ; опубл. 08.10.2015, Бюл. № 22.
3. Золотарева Е. Г., Шишов М. Г. Активированный кокс из продуктов деструктивной переработки нефтяных остатков // *Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии : материалы Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием (Екатеринбург, 15–18 декабря 2015 г.)*. Екатеринбург : УрФУ, 2015. С. 300–302.
4. Кузовков С. В., Дунцев Д. Ю., Мамаев М. В., Стахеев С. Г. Применение «добавки коксующей» для производства металлургического кокса как путь увеличения глубины переработки нефти // *Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии : материалы Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием (Екатеринбург, 15–18 декабря 2015 г.)*. Екатеринбург : УрФУ, 2015. Т. 1. С. 69–71.
5. Хачанесян М. С. Разработка способа получения активированного кокса. Выпускная квалификационная работа. Екатеринбург, УрФУ, 2019. 91 с.